

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PREPARATION OF COMPOSITE MOLDED BODY OF THERMOPLASTIC RESIN AND SILICONE RUBBER

Patent Number: JP8174604
 Publication date: 1996-07-09
 Inventor(s): FUJIKI HIRONAO;; SHIYUDOU
 Applicant(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD
 Requested Patent: ☐ JP8174604
 Application JP19940337185 19941226
 Priority Number(s):
 IPC Classification: B29C45/16; B29C45/14; B29C45/73
 EC Classification:
 Equivalents: JP3116760B2

Abstract

PURPOSE: To prepare a composite molded body of a thermoplastic resin and a silicone rubber in a short time and with good dimensional accuracy by a method wherein a thermoplastic resin compsn. is injection-molded in a mold cavity and then, an addition-curable silicone rubber compsn. is injected thereon and cured at a specified temp.

CONSTITUTION: A thermoplastic resin is fed into an injection molding apparatus and is melted by heating and is injected into a cavity part 5 from a nozzle part 1 to form a resin sheet molded body 7. Then, a mold piece 4 on the right side is removed to perform mold opening and the mold piece 3 is rotated by 180 deg. while the resin sheet molded item 7 is held in a recessed part of the mold piece 3 on the left side, and then the mold piece 4 on the right side is fitted and clamped again and a cavity part for forming a silicone rubber molded body is formed with a face formed by the resin sheet molded body 7 and the face of the recessed part for molding of the mold piece 4. Under this condition, an addition-curable silicone rubber compsn. is injected to the face formed by the resin sheet molded body 7 from a nozzle part 2 and is cured at a temp. in the range of softening temp. to m.p. of the thermoplastic resin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-174604

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 45/16		9543-4F		
45/14		9543-4F		
45/73		7639-4F		
// B 2 9 K 83:00				
101:12				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-337185

(22) 出願日 平成6年(1994)12月26日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 藤木 弘直

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 首藤 重揮

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

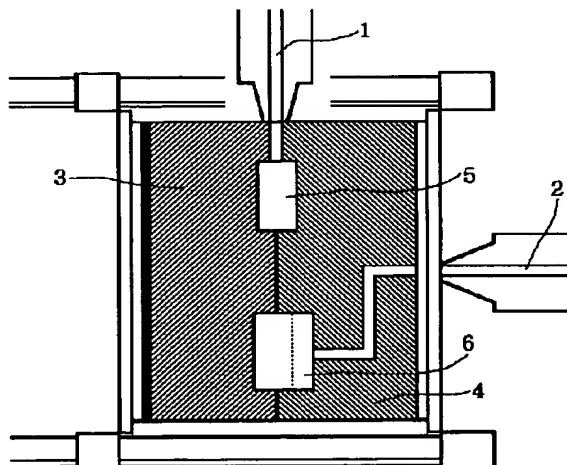
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂とシリコンゴムとの複合成形体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 プライマーを使用することなく熱可塑性樹脂とシリコンゴムとが短時間で接着・硬化して寸法精度に優れたこれらの複合成形体を生産効率良く製造する。

【構成】 1個以上の射出用ノズル部と、1個以上の金型からなり該ノズル部と連通したキャビティ部とを備えた2色射出成形機による複合成形体の製造方法において、熱可塑性樹脂組成物を1個以上の金型からなるキャビティ内部に一次射出成形し、次いで該キャビティ内部に付加硬化型シリコンゴム組成物を二次射出した後、該金型キャビティを前記熱可塑性樹脂組成物の軟化点以上の温度に加熱して前記シリコンゴム成形体に接着硬化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂組成物を金型キャビティ内部に一次射出成形し、次いでこの熱可塑性樹脂成形物上に付加硬化型シリコンゴム組成物を二次射出すると共に、このシリコンゴム組成物を上記熱可塑性樹脂の軟化点以上融点未満の温度で硬化させて、このシリコンゴム組成物の硬化物を上記熱可塑性成形物と接着一体化することを特徴とする熱可塑性樹脂とシリコンゴムとの複合体の製造方法。

【請求項2】 金型キャビティの付加硬化型シリコンゴム組成物が射出、硬化せしめられる部分の近傍に加熱手段が配設され、かつこの金型キャビティにシリコンゴム組成物を案内する通路を冷却する冷却手段が設けられ、上記加熱手段と冷却手段との間に断熱層が介在する射出成形装置を用いた請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、射出成形機を用いて、電気、電子、自動車、精密機器等の分野で有用な熱可塑性樹脂とシリコンゴムとの一体成形体を短時間で寸法精度良く、工業的に有利に製造することができる熱可塑性樹脂とシリコンゴムとの一体複合成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、熱可塑性樹脂とシリコンゴムとからなる接着複合体を製造するには、まず射出成形機を用いて熱可塑性樹脂の成形体を作り、次に該成形体表面をプラズマ処理、コロナ処理のような物理的処理や、プライマーまたは強酸処理のような化学的処理を行って、シリコンゴムとの接着性を発現させる方法が採られていた。しかしながら、この方法によって得られた成形体は、寸法精度、物性において不十分である上、著しく生産効率が低いという欠点を有していた。

【0003】また、特開昭62-264920号公報には、1個以上の金型から成るキャビティ内部に熱可塑性樹脂を一次射出し、次いで、このキャビティ内部に液状付加型シリコンゴム組成物を二次射出し、該液状シリコンゴム組成物を25℃以上で熱可塑性樹脂の軟化温度以下の温度において硬化させる複合成形体の製造方法が開示されているが、この方法の場合、熱可塑性樹脂とシリコンゴムとを接着させるためにはプライマーを使用する必要があり、生産効率が著しく低いという問題点があった。更に、この方法では、シリコンゴム組成物を硬化させる温度が低いために硬化に時間がかかり、また硬化を速くするためには硬化剤を多量に配合する必要があり、そうすると常温での可使時間を長くするには過度の冷却が必要となり、面倒であった。

【0004】従って、上記のような問題がなく、熱可塑性樹脂とシリコンゴムとの複合成形体を有利に製造し

得る方法の開発が望まれていた。

【0005】本発明は上記要望に応えるためになされたもので、熱可塑性樹脂とシリコンゴムとの複合成形体を短時間で寸法精度良く、かつ高生産効率で製造することができる熱可塑性樹脂とシリコンゴムとの複合成形体の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、2色射出成形機を用いて熱可塑性樹脂とシリコンゴムとの複合成形体を製造する場合、金型キャビティ内に熱可塑性樹脂組成物を一次射出し、次いでこの成形物上に付加硬化型シリコンゴム組成物を二次射出し、このシリコンゴム組成物を硬化させ、熱可塑性樹脂成形物と接着する際に、シリコンゴム組成物の硬化を上記熱可塑性樹脂の軟化点以上（融点未満）で行うことにより、プライマーを使用することなく熱可塑性樹脂とシリコンゴムとが短時間で接着・硬化して寸法精度に優れた複合成形体を得られ、生産効率も良いものであることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】従って、本発明は、熱可塑性樹脂組成物を金型キャビティ内部に一次射出成形し、次いでこの熱可塑性樹脂成形物上に付加硬化型シリコンゴム組成物を二次射出すると共に、このシリコンゴム組成物を上記熱可塑性樹脂の軟化点以上融点未満の温度で硬化させて、このシリコンゴム組成物の硬化物を上記熱可塑性成形物と接着一体化することを特徴とする熱可塑性樹脂とシリコンゴムとの複合体の製造方法を提供する。

【0008】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の熱可塑性樹脂とシリコンゴムとの複合成形体の製造方法において、熱可塑性樹脂組成物の主成分となる熱可塑性樹脂としては、従来公知の樹脂から適宜選択して使用できる。具体的には、ABS樹脂、スチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネイト樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリスルホン樹脂、液晶樹脂等、或いはこれらの混合物であっても良い。なお、これらの中ではポリカーボネイト樹脂、ポリプロピレン樹脂が特に好適である。

【0009】本発明では、熱可塑性樹脂組成物として、上記熱可塑性樹脂のみを用いるようにしてもよいが、接着性をより向上させるため、上記熱可塑性樹脂に脂肪族不飽和基を有する化合物や珪素原子に直結した水素原子（即ち、SiH基）を有する化合物を配合して熱溶融混合したものを使用することがより好適である。

【0010】この場合、熱溶融混合及び樹脂物性の観点から脂肪族不飽和基を有する化合物は熱可塑性オリゴマーを用いることが好ましい。脂肪族不飽和基を含有する

熱可塑性樹脂オリゴマーは、上記熱可塑性樹脂の構成単位を有し、且つ側鎖あるいは末端に脂肪族不飽和基を含有する化合物であれば特に限定されないが、珪素原子に直結した水素原子と白金系触媒の存在下でヒドロシリル化反応を起こしうる反応基が有用であり、この観点から脂肪族不飽和結合炭素の両端が全て水素原子以外のアルキル基若しくはアルキレン基等で封鎖された不飽和基を有する化合物、即ち熱可塑性樹脂の炭素-炭素結合鎖内部に脂肪族不飽和結合を有する化合物は除かれることが好ましい。

【0011】脂肪族不飽和基としては、三重結合は樹脂の耐候性、耐熱性に劣る場合が多いので、二重結合を有するアルケニル基等の一価のオレフィンが好ましく、特に炭素数が2~4で内部オレフィンでないもの、具体的にはビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基等が好適である。

【0012】上記熱可塑性樹脂オリゴマーにおいて、脂肪族不飽和基の含有量は、オリゴマー全体の0.1~35重量%、好ましくは2~30重量%の範囲とする。脂肪族不飽和基の含有量が0.1重量%に満たないと十分な接着性が得られず、35重量%を超えると、固化後の熱可塑性樹脂の表面でシリコンゴムが硬化不良を起こす場合が生じる。

【0013】また、オリゴマーの分子量は、500~10000、特に1000~8000の範囲が好適である。分子量が500に満たないと固化後の熱可塑性樹脂の特性が劣る場合があり、10000を超えると、固化した熱可塑性樹脂の表面でシリコンゴムが硬化不良を起こす場合がある。即ち、このオリゴマーの分子量は熱可塑性樹脂の固化後の特性を保持するためには高分子量であることが望ましいが、この場合一分子中に多量の脂肪族不飽和基を含有させると、固化した熱可塑性樹脂の表面でシリコンゴムが硬化不良を起こし易いため、添加量が制限される場合がある。

【0014】また、脂肪族不飽和基を有する熱可塑性オ

リゴマーの分子量が小さいと、固化した後の熱可塑性樹脂の特性が劣る場合がある。従って、熱可塑性樹脂の特性を落とさずしかも硬化不良をも生じさせないためには、熱可塑性オリゴマーの分子量及び脂肪族不飽和基の含有量を上記範囲とすることが望ましいものである。

【0015】このような脂肪族不飽和基含有熱可塑性オリゴマーとしては、不飽和基含有ポリカーボネートオリゴマー、不飽和基含有ポリエステルオリゴマー、不飽和基含有ポリエーテルオリゴマー、不飽和基含有ポリフェニレンオリゴマー、不飽和基含有ポリスチレンオリゴマー等があげられる。

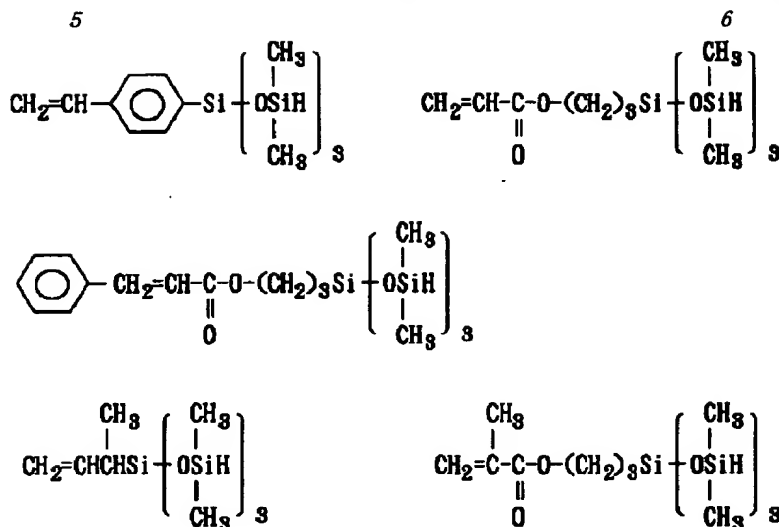
【0016】本発明においては、上記熱可塑性樹脂100重量部に対して脂肪族不飽和基含有熱可塑性オリゴマーを2~12重量部、好ましくは3~10重量部配合するもので、2重量部に満たないと付加硬化型シリコンゴムとの接着性が不十分になり、12重量部より多いと付加硬化型シリコンゴム組成物の硬化不良の原因となる。

【0017】なお、熱可塑性樹脂と脂肪族不飽和基含有熱可塑性オリゴマーの混合方法は従来公知のニーダー方式、連続押し出し混練方式などの加熱混合にてペレット化することができる。

【0018】また、熱可塑性樹脂組成物に配合される珪素原子に直結した水素原子を有する化合物は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂との相溶性の観点から後述する付加硬化型シリコンゴム組成物に用いられる接着性付与成分または下記式で示される分子中に脂肪族不飽和二重結合及び-Si-[OSiH(CH₃)₂]_n基を有するシロキサン化合物を用いることが好ましい。但し、熱可塑性樹脂に該化合物を混合した組成物を用いる場合、付加硬化型シリコンゴム組成物としては、接着性付与成分を混合しないものを用いることが好ましい。

【0019】

【化1】



【0020】上記珪素原子に直結した水素原子を有する化合物の配合量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1~20重量部、特に0.5~10重量部程度配合することが好ましい。

【0021】次に上記熱可塑性樹脂と接着一体化させる*

20

【0022】

(a) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン 100重量部

(b) 珪素原子に直結した水素原子を一分子中に少なくとも二個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(a)成分のアルケニル基に対し珪素原子(即ちSiH基)の量が0.4~5.0となる量

(c) 触媒量の硬化触媒

(d) 接着性付与成分

0.1~50重量部

(e) 比表面積が50m²/g以上である微粉状シリカ 0~50重量部

を含有してなるものが好適に用いられる。

【0023】本発明に使用される(a)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、通常、付加硬化型シリコーンゴム組成物の主原料として使用されている公知のオルガノポリシロキサンであり、下記一般組成式

$\text{R}_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$

(但し、式中Rは置換又は非置換の一価炭化水素基であり、aは1.9~2.4、好ましくは1.95~2.25の正数である。)で示され、粘度が25℃で100~300,000cp、特に1000~100,000cpのものが好適である。

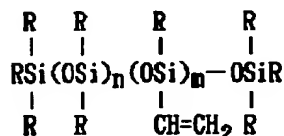
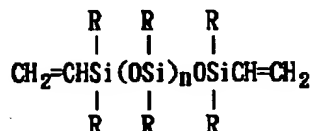
【0024】上記式において、Rは好ましくは炭素数1~12、好ましくは1~10の置換又は非置換の一価炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、デシル等の飽和炭化水素基(アルキル基、シクロアルキル基)、ビニル、プロペニル、アリル、イソプロペニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ブテニル等のアルケニル基、フェニル、キシリル等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、3,3,3トリフルオロプロピル、シアノエチル基等のハロゲン置換、シアノ基置換炭化水

素基から選ばれ、各置換基は異なっても同一であっても良いが、分子中にアルケニル基を2個以上含むことが必要である。珪素原子上の置換基は、基本的には上記のいずれであっても良いが、アルケニル基としては好ましくはビニル基、その他の置換基としてはメチル基、フェニル基の導入が望ましく、このアルケニル基は分子鎖末端あるいは分子鎖途中のケイ素原子のいずれに結合したものであってもよいが、特に分子鎖末端のケイ素原子に結合したものであることが好ましい。aは1.9~2.4、好ましくは1.95~2.25の範囲である。

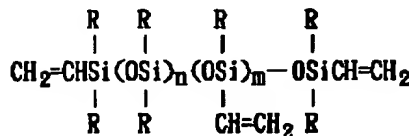
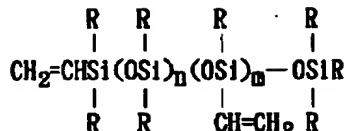
【0025】このオルガノポリシロキサンは直鎖状であっても、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位或いは $\text{SiO}_{4/2}$ 単位を部分的に含んだ分岐状であっても良いが、通常は主鎖部分が基本的に $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位の繰り返しから成り、分子鎖両末端が $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンであるのが一般的である。

【0026】このオルガノポリシロキサンは、公知の方法によって製造することができ、例えばオルガノシクロポリシロキサンとヘキサオルガノジシロキサンとをアルカリ又は酸触媒の存在下に平衡化反応を行うことによって得ることができる。

【0027】このような(a)成分のオルガノポリシロキサンとして具体的には、下記化合物を例示することができる。



* 【0028】
【化2】



(Rは上記と同様である。また、m、nはそれぞれ

上記粘度範囲を満足する正の整数である。)

【0029】本発明に使用される(b)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、(a)成分と反応して架橋剤として作用するものであり、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている例えば線状、環状、分岐状あるいは三次元網状構造等各種のものが使用可能であるが、一分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上の珪素原子に直接結合した水素原子を含む必要がある。

【0030】このオルガノハイドロジェンポリシロキサンにおいて、水素原子以外の珪素原子に結合する置換基R'は(a)成分のオルガノポリシロキサンに於ける置換基Rとして例示したものと同様の炭素数1~12、好ましくは脂肪族不飽和結合を除く炭素数1~10の非置換又は置換の1価炭化水素基である。

【0031】また、オルガノハイドロジェンポリシロキサンの粘度は、25℃において通常1~1000cP、好ましくは5~200cP程度であればよく、下記一般式で表わされるものが好適に使用される。

R'はH、SiO_{(4-b-c)/2}

(R'は炭素数1~12、好ましくは脂肪族不飽和結合を除く炭素数1~10の非置換又は置換の1価炭化水素基、b、cはそれぞれ1.5 ≤ b ≤ 2.2、0.002 ≤ c ≤ 1、1.6 ≤ b + c ≤ 3を満足する正数。)

【0032】このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、公知の製造方法によって得ることが可能である。ごく一般的な製造方法を挙げると、オクタメチルシクロテトラシロキサン及び/又はテトラメチルシクロテトラシロキサンと末端基となりうるヘキサメチルジシロキサン或いは1,1-ジハイドロ-2,2'-3,3'-テトラメチルジシロキサン単位を含む化合物とを硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に-10℃~+40℃程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

【0033】この(b)成分の添加量は、ケイ素原子に結合した水素原子(即ちSiH基)の量が(a)成分に含まれるアルケニル基1個に対して0.4~5等量となる量であり、好ましくは、0.8~2等量の範囲とされる。0.4等量より少ない場合は、架橋密度が低くなりすぎ硬化したシリコーンゴムの耐熱性に悪影響を与え、5等量より多い場合には脱水素反応による発泡の問題が生じたり、やはり耐熱性に悪影響を与える恐れが生じる。

【0034】本発明に使用される(c)成分は、前記した(a)成分と(b)成分との硬化付加反応(ハイドロサイレーション)を促進させるための触媒として使用されるものであるが、これは公知とされるものでよい。従って、これには白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン又はアセチレンアルコール類等との錯体などの白金若しくは白金化合物が例示される。更に、ロジウム錯体などの白金族金属化合物の使用も可能である。尚、この添加量は希望する硬化速度に応じて適宜増減すれば良いが、通常は(a)成分に対して白金量或いはロジウムなどの白金族金属の量で0.1~1000ppm、好ましくは1~200ppmの範囲とすれば良い。

【0035】(d)成分の接着性付与成分としては、一分子中に少なくとも1個以上の珪素原子に直結した水素原子(SiH基)を有する直鎖状、環状、分岐状のシロキサンなどの有機珪素化合物が好適に用いられる。

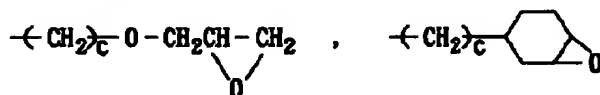
【0036】より好ましくは、少なくとも1個の珪素原子に結合した水素原子、並びに1~3個の置換もしくは非置換の芳香環を有する基、エステル基、エポキシ基含有有機基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基、ジアルケニルオキシシリル基、トリアルケニルオキシシリル基及び酸無水物基から選ばれる少なくとも1

10

* えば下記式で示されるアルキレン基等の二価炭化水素基を介してケイ素原子に結合したエポキシ基等が挙げられ、また、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基におけるアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基等の炭素数1~4のものが挙げられ、また、ジアルケニルオキシシリル基、トリアルケニルオキシシリル基におけるアルケニルオキシ基としてはビニルオキシ基、アリルオキシ基、プロベニルオキシ基、イソプロベニルオキシ基、ブテニルオキシ基等の炭素数1~4のものが挙げられる。

【0039】

【化3】



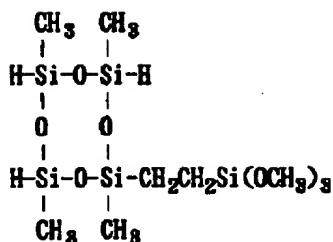
【0 0 4 0】珪素原子に結合した水素原子-(S-i-H基)は、分子鎖途中の珪素原子、即ち $\text{SiO}_{2/2}$ で示される2官能性シロキサン単位の珪素原子に結合したものであることが好ましく、また上記した官能基以外に珪素原子に結合した有機基としては前記R、R'と同様の好ましくは脂肪族不飽和結合を除く炭素数1~10の非置換又は置換の一価炭化水素基、特にメチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0041】この場合、上記珪素化合物の中でも、分子中にエポキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基及び無水カルボキシ基から選ばれる基を有する珪素化合物として具体的には、下記化合物を例示することができる。

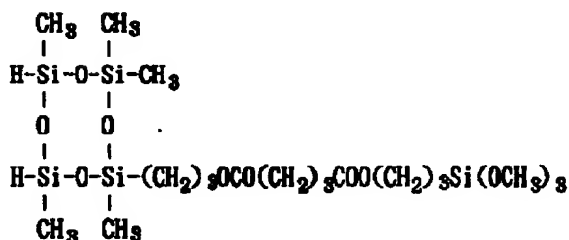
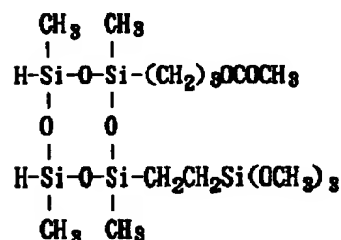
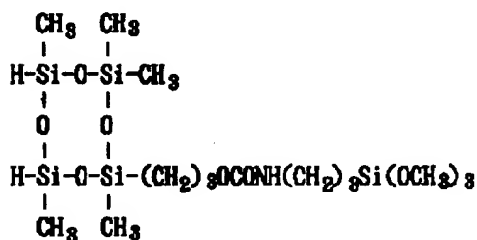
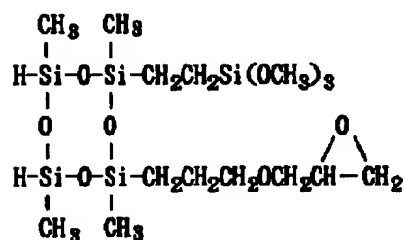
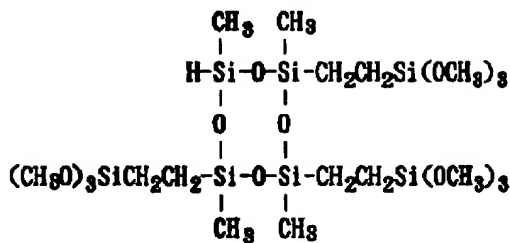
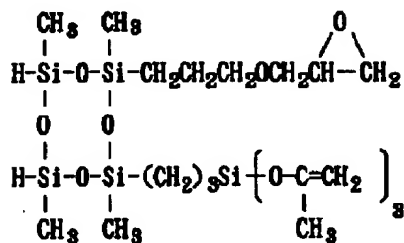
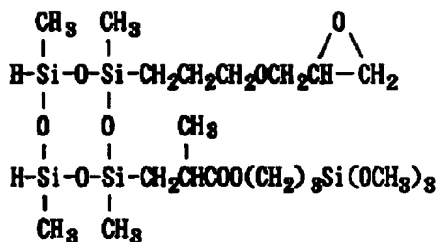
【0042】

【化4】

11



12



【0043】本発明においては、(d)成分として上記成分が有効に使用されるが、このような化合物を(d)成分として用いた場合には十分な接着力が得られるものの、金型等の金属成形治具を用いた場合にはこの成形治具に接着してしまうという難点を有している。もっとも、成形治具にテフロン樹脂コート等を施すなど、接着性に乏しい素材を表面に使用するという方法も問題解決の一つの手段ではあるが、使用寿命の点から信頼性に欠ける場合がある。

【0044】このような場合には、エポキシ基、アルコキシ基及び無水カルボキシ基から選ばれる基を有さない

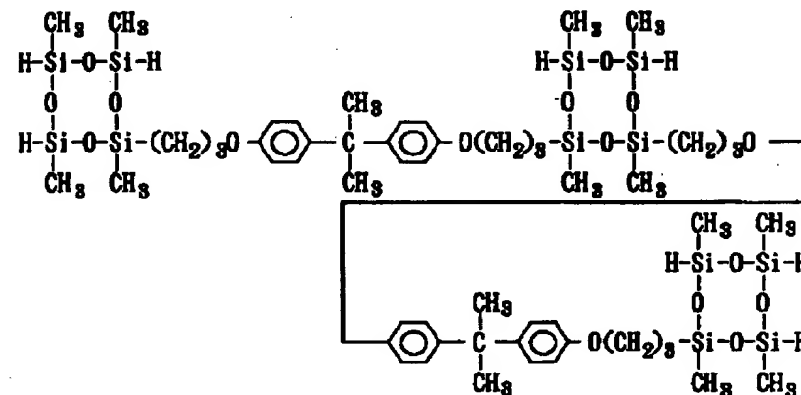
化合物が有用である。具体的には、熱可塑性樹脂または該樹脂を含む組成物と良好に接着しながら、金属に対して接着し難い化合物として、一分子中に少なくとも1個以上SiH基有し、かつフェニル骨格、フェニレン骨格等の置換又は非置換の1~3個の、芳香環を有する基、あるいは炭素数2~30程度のアルキレン基等を有する珪素化合物が使用することが好ましく、具体的に下記化合物を例示することができる。

【0045】

【化5】

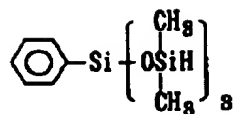
特開平8-174604

14

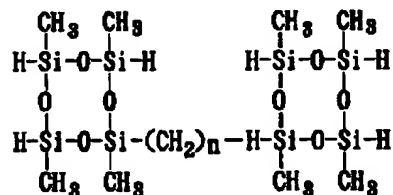
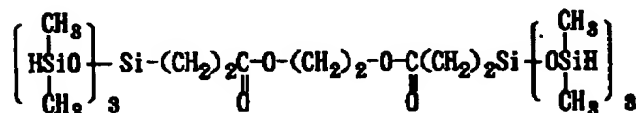
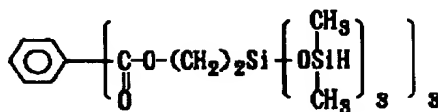
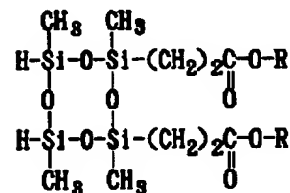
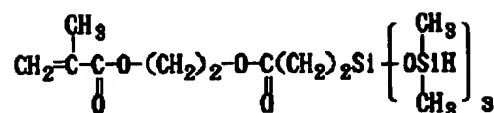
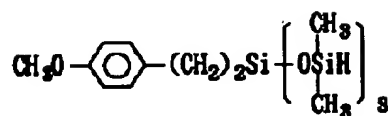
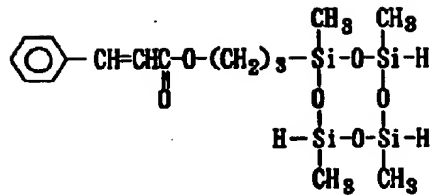
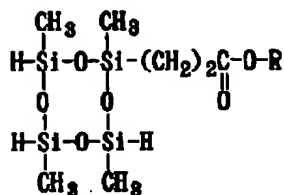


【化 6】

15



16



(Rは前記と同様、n=2~30)

【0047】上記接着性付与成分の配合量は、(a)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.05~30重量部、好ましくは0.1~10重量部であり、0.05重量部に満たないと接着性が不十分であり、30重量部を超えると硬化物の機械的特性が低下し、硬化時に発泡し易くなるものである。

【0048】成分(e)の比表面積が50m²/g以上、好ましくは50~400m²/gである微粉末シリカは、本組成物が硬化してエラストマー状になった際の強度を付与する材料である。このような微粉末シリカとしては、具体的に親水性シリカとしてAerosil

130, 200, 300 (日本アエロジル社、Degussa社製)、Cabosil MS-5, MS-7 (Cabot社製)、Rheorosil QS-102, 103 (徳山曹達社製)、Nipsil LP (日本シリカ製)等が挙げられる。また疎水性シリカとしては、Aerosil R-812, 5-812S, R-972, R-974 (Degussa社製)、Rheorosil MT-10 (徳山曹達社製)、Nipsil SSシリーズ (日本シリカ製)等が挙げられる。

【0049】微粉末シリカの配合量は、(a)成分100重量部に対して0~200重量部、好ましくは5~1

50重量部の範囲とする。

【0050】更にこれらの材料を実用に供するため、硬化時間の調整を行う必要がある場合には、制御剤としてビニルシクロテトラシロキサンのようなビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレエート、アセチレンアルコール類及びそのシラン、シロキサン変性物、ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール及びそれらの混合物からなる群から選んだ化合物などを使用しても差し支えない。また、石英粉末、珪藻土、炭酸カルシウム等の非補強性の充填剤、コバルトブルー等の無機顔料、有機染料などの着色剤、酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マンガン、ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック等の耐熱性、難燃性向上剤等の添加も可能である。

【0051】本発明に係るシリコーンゴム組成物は、上記各成分を通常の方法で混合し、ニーダー等で攪拌することにより得ることができる。

【0052】本発明は、上述した熱可塑性樹脂組成物と付加型シリコーンゴム組成物とを用いて熱可塑性樹脂／シリコーンゴム複合成形体を得るものであるが、この場合まず熱可塑性樹脂組成物を射出成形用金型のキャビティ内に熱可塑性樹脂組成物を一次射出し、次いでこの成形物上に上記付加型シリコーンゴム組成物を二次射出し、上記熱可塑性樹脂の軟化点以上融点未満の温度でシリコーンゴム組成物を硬化すると同時に、熱可塑性樹脂成形物を接着、一体化するものである。この場合、金型の温度は、熱可塑性樹脂組成物の軟化点以上の温度であれば特に限定されないが、通常は熱可塑性樹脂組成物の融点未満の温度であり、100～200℃、特に100～150℃の範囲が好適である。上記金型キャビティ部の温度が熱可塑性樹脂組成物の軟化点より低いと、短時間接着性が不十分になり、一体成形品が得られない。なお、100℃より低いと、複合成形体の硬化に時間がかかり、射出成形サイクルが長時間となり、200℃より高いと熱可塑性樹脂に熱変形がおこり、成形品の寸法精度が低くなる場合がある。

【0053】射出成形機としては、2色射出成形機が好適に用いられる。また、このような射出成形機の金型については、シリコーンゴム組成物を射出するノズル部から金型キャビティ部に連通する通路部に冷却手段を設置すると共に、金型キャビティ部の加熱手段を設置し、かつキャビティ部と通路部との間に加熱手段と冷却手段とを遮断する断熱層を介在させたものであるものが好ましい。

【0054】ここで、冷却手段としては、通路部にウォータージャケットを配するなどの手段を採用することができる。

【0055】また、金型キャビティ部の加熱手段としては、金型キャビティ部近傍にヒーターを設置するなどの

手段が有効である。

【0056】更に、金型のキャビティ表面はフッ素樹脂でコートするか、あるいはフッ素樹脂粉末を含有するメッキ層で被覆することが好ましく、この処理によりシリコーンゴム組成物の金型への付着を十分防止することができる。

【0057】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂とシリコーンゴムとの複合成形体の製造方法によれば、プライマーを使用することなく熱可塑性樹脂とシリコーンゴムとが短時間で接着・硬化して寸法精度に優れた複合成形体を得られ、生産効率も良い。従って、得られた複合成形体は、電気、電子、自動車、精密機器等の分野で有効に利用することができる。

【0058】

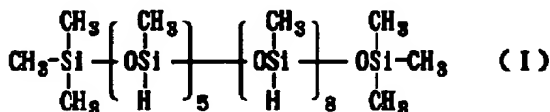
【実施例】以下に実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0059】実施例1

シリコーンゴム組成物の調製例：両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃での粘度が10,000センチポイズであるジメチルシロキサンポリマー100重量部、比表面積が300cm²/gである煙霧質シリカ40重量部、ヘキサメチルジシラザン8重量部、水1重量部をニーダーに仕込み、常温で1時間攪拌混合を行った後、150℃に昇温し、2時間保温混合を行った。その後、混合物を常温迄冷却し、両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃での粘度が10,000センチポイズであるジメチルシロキサンポリマーを更に20重量部及び下記式(1)で表される25℃での粘度が約10センチポイズであるメチルヒドロジェンポリシロキサンを3重量部、珪素原子に直結したビニル基[≡Si(CH=CH₂)-]を5モル%含有する常温での粘度が1,000センチポイズであるビニルメチルポリシロキサンを4重量部、常温における硬化までの時間を延長させるためアセチレンアルコール0.1重量部、白金ビニルシロキサン錯体を白金原子として50ppm添加均一になるまで良く混合し、液状付加硬化型シリコーンゴム組成物を調製した。

【0060】

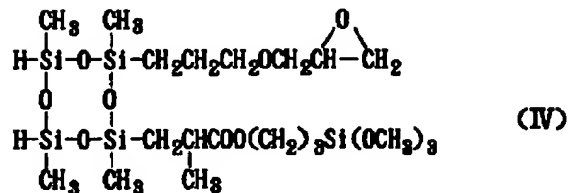
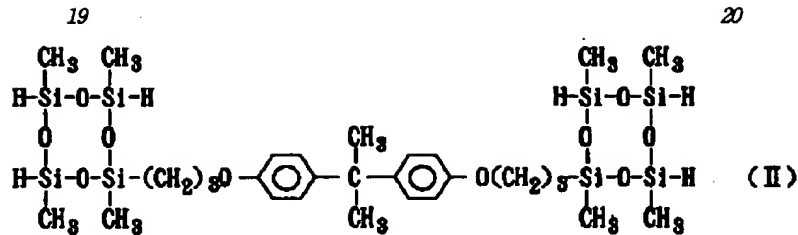
【化7】



【0061】また、このシリコーンゴム組成物に下記接着付与成分を後述する量添加した。

【0062】

【化8】



【0063】実施例において使用した成形機は2基の射出装置を備えた2色射出成形装置であり、射出装置のノズル部1及び2が金型に連結する。このノズル部1は金型パーティングラインから、ノズル2は金型右側面中央部から射出する。また、使用した金型は、左側金型片3と右側金型片4とからなり、それぞれの相対向する2箇所には成形凹部形成されており、該各成形凹部により熱可塑性樹脂成形用キャビティ部5および一体成形用キャビティ部6が形成されている(図1参照)。

【0064】まず、ポリカーボネイト樹脂を該射出成形装置に投入し、290℃にて溶融し、ノズル部1からキャビティ部5に射出し、樹脂シート成形体7を形成させた。その条件は、射出時間6秒、冷却時間3.5秒、キャビティ部5及び左側金型片3の温度は120℃であった(図2参照)。

【0065】次に、右側の金型片4を外し、型開きを行うとともに左側の金型片3の凹部に樹脂シート成形体7を保持したまま金型片3を180°回転させ、右側の金型片4を合わせて再び型締めし、シリコンゴムシート成形体形成用のキャビティ部を樹脂シート成形体7に形成された面と金型片4の成形凹部面とで形成せしめた(図3参照)。

【0066】この状態で射出装置のノズル部2から樹脂シート成形体7に形成された面に前記液状付加型シリコンゴム組成物100重量部に上式(II)又は(III)の化合物を0.5又は1重量部添加した組成物をそれぞれ射出し、ゴムシート成形体8を形成させた。その条件は、射出時間6秒、硬化時間90秒、左側金型片3の温度は120℃、右側金型片4の温度は150℃であった

(図4参照)。

【0067】以上の製造工程によって図5に示すような樹脂シート9とゴムシート10からなる複合体(幅が2.5mm、長さが15cm及び厚みが2mmで、樹脂とシリコンゴムは同寸)を得た。上式(II)又は(III)の化合物を0.5又は1重量部添加した組成物の複合体いずれも強固に接着したものであり、寸法精度、生産性が良好であった。

30 【0068】比較例I

実施例Iの左側金型片3の温度を80℃、右側金型片4の温度を80℃に変更した以外は同様の射出方法及び条件で図5の複合体を作成し、接着性を調べたが、樹脂とシリコンゴムは容易に剥離した。

【0069】実施例II

実施例Iにおいて使用した2色射出成形装置を用いた。また、使用した金型は、図6に示したように、2個の分割可能な左側金型片13、14と右側金型片15とからなり、それぞれの相対向する面の2箇所には成形凹部が形成されており、該各成形凹部により図7に示したように熱可塑性樹脂成形用キャビティ部16および一体成形用キャビティ部17が形成されている。

【0070】まず、ポリブチレンテレフタレート樹脂を該射出成形装置に投入し、250℃にて溶融し、ノズル部1からキャビティ部16に射出し、樹脂成形体18を形成させた。その条件は、射出時間6秒、冷却時間3.5秒、キャビティ部16及び左側金型片13、14の温度は120℃であった(図6参照)。

【0071】次に、右側の金型片15を外し、型開きを行うとともに、左側の金型片13の凹部に樹脂成形体1

21

8を保持したまま金型片13を180°回転させ、右側の金型片15を合わせて再び型締めし、シリコンゴム成形体形成用のキャビティ部を樹脂成形体18に形成された面と金型片15の成形凹部面とで形成せしめた(図7、8参照)。

【0072】この状態で射出装置のノズル部2から樹脂成形体18に形成された面に前記液状付加型シリコンゴム組成物100重量部に上式(II)又は(III)の化合物を0.5又は1重量部添加した組成物をそれぞれ射出し、ゴム成形体19を形成させた。その条件は、射出時間6秒、硬化時間90秒、左側金型片3の温度は120℃、右側金型片15の温度は180℃であった(図9参照)。以上の製造工程によって樹脂とゴムからなる複合体を得た。上式(II)又は(III)の化合物を0.5又は1重量部添加した組成物の複合体はいずれも強固に接着したものであり、寸法精度、生産性が良好であった。

【0073】比較例II

実施例IIの左側金型片13、14の温度を80℃、右側金型片15の温度を80℃に変更した以外は同様の射出方法及び条件で複合体を作成し、接着性を調べたが、樹脂とシリコンゴムは容易に剥離した。

【0074】実施例III

上記金型表面にテトラフルオロエチレン含有無電解ニッケルメッキを施した金型を用いる以外は実施例Iと同様にし、前記液状付加型シリコンゴム組成物100重量部に上式(IV)の化合物を0.5又は1重量部添加した組成物を射出し、同様の条件テストを行った。その結果、連続成形において、複合体成形品の離形性がよく、強固に接着したものであり、寸法精度、生産性が良好であった。

【0075】実施例IV

実施例Iで用いた装置において、図10に示したように、右側金型片4のキャビティ部6を覆ってヒーター20を配設すると共に、ノズル部2とキャビティ部6とを連通するシリコンゴム組成物通路部21を覆ってウォータージャケット22を配設し、かつ上記ヒーター20とウォータージャケット22とを遮断し、しかもウォー

22

タージャケット22を覆って断熱板23を配設し、キャビティ部6のみをヒーター20にて加熱するようにし、コールドランナー成形を行った。キャビティ部6の温度は150℃であった。他の条件は実施例Iと同様にて行った。組成物の複合体は、いずれも強固に接着したものであり、寸法精度、生産性が良好であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いる射出成形装置の一例を示し、熱可塑性樹脂を射出する前の状態を示す概略断面図である。

【図2】同装置の熱可塑性樹脂を射出した状態を示す概略断面図である。

【図3】同装置の熱可塑性樹脂成形物を反転させた状態を示す概略断面図である。

【図4】同装置のシリコンゴム組成物を射出した状態を示す概略断面図である。

【図5】同例により得られた複合成形体の斜視図である。

【図6】本発明で用いる射出成形装置の別の例を示し、熱可塑性樹脂を射出した状態を示す概略断面図である。

【図7】同装置の金型を型開きした状態を示す概略断面図である。

【図8】同装置の熱可塑性樹脂成形物を反転させた状態を示す概略断面図である。

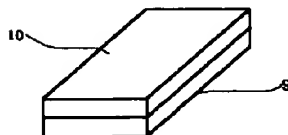
【図9】同装置のシリコンゴム組成物を射出した状態を示す概略断面図である。

【図10】本発明で用いる射出成形装置の別の例を示す概略断面図である。

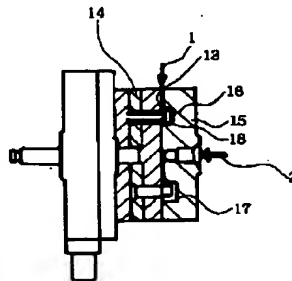
【符号の説明】

- 1 ノズル部
- 2 ノズル部
- 3 左側金型片
- 4 右側金型片
- 5 キャビティ部
- 6 キャビティ部
- 7 樹脂シート成形体

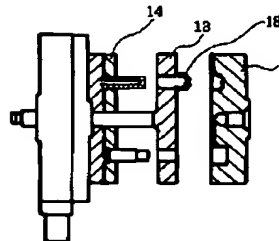
【図5】



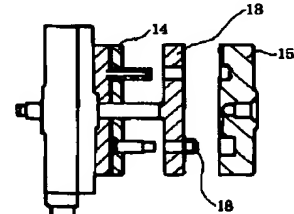
【図6】



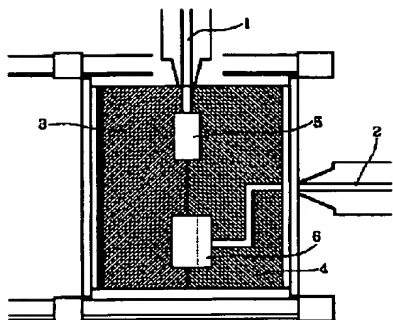
【図7】



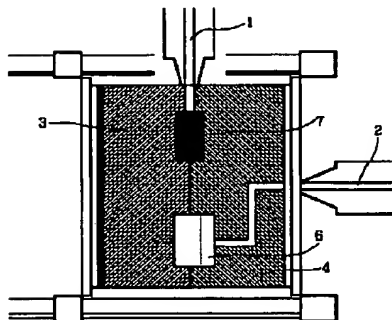
【図8】



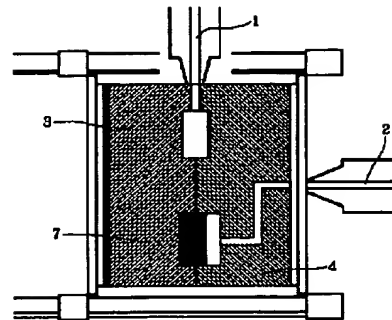
【図 1】



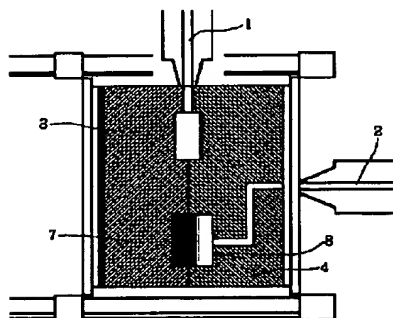
【図 2】



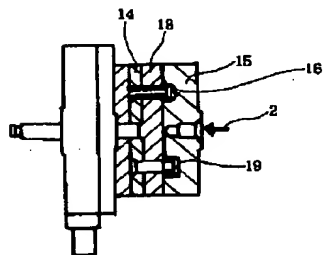
【図 3】



【図 4】



【図 9】



【図 10】

